

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087431 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004437

(22) 国際出願日: 2004年3月29日 (29.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-094211 2003年3月31日 (31.03.2003) JP
特願2003-274545 2003年7月15日 (15.07.2003) JP
特願2003-339530 2003年9月30日 (30.09.2003) JP
特願2004-023061 2004年1月30日 (30.01.2004) JP
特願2004-086338 2004年3月24日 (24.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 義雄 (YOSHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 遠藤 昭一 (ENDO, Shoichi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 川島 正典 (KAWASHIMA, Masanori) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 萩澤 進 (HAGISAWA, Susumu) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 藤本 貴之 (FUJIMOTO, Takayuki) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 登坂 昌也 (TOSAKA, Masaya) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王

子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 由生 (SUZUKI, Yuu) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 濱田 薫 (HAMADA, Kaoru) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO, Kenichiro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京橋日英ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INKJET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体

(57) Abstract: An inkjet recording medium, which is prepared by a method comprising providing an application layer containing a pigment and a binding agent on the surface of a support, applying a treating fluid for setting the binding agent on the surface of the above application layer, pressing said application layer having the treating fluid applied thereon onto a heated mirror surface in the time when the application layer keeps a wet state, followed by drying, to thereby form an ink receiving layer, wherein the pigment comprises a colloidal silica having a primary particle diameter of 10 to 100 nm and a ratio of a secondary particle diameter to the primary particle diameter is 1.5 to 3.0.

(57) 要約: 支持体表面に、顔料と結着剤とを含有する塗工層を設けた後、前記塗工層表面に前記結着剤を凝固させる処理液を塗布し、前記処理液が塗布された塗工層が湿潤状態にある間に該塗工層を加熱した鏡面に圧着して乾燥し、インク受容層を形成してなるインクジェット記録媒体であって、前記顔料は一次粒子径が10~100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5~3.0であるコロイダルシリカを含有する。

明 細 書

インクジェット記録媒体

5 技術分野

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に染料インクと顔料インクの双方に用いて好適なインクジェット記録媒体に関する。

背景技術

- 10 一般にインクジェット記録方式は、種々の機構によりインクの小滴を吐出し、記録媒体上に付着させることにより、ドットを形成し記録を行うものであるが、ドットインパクトタイプの記録方式に比べて騒音がなく、またフルカラー化が容易である上、高速印字が可能であるなどの利点がある。

- 15 ところで従来から、インクジェット記録方式には水性染料インクが主に使用されている。この水性染料インクは色剤として低分子化合物の染料を使用するため、発色性は良好であるものの、水等の付着で簡単ににじんだり、色剤の構造上、光やガスに長時間さらされると退色、変色し、記録画像の保存性や画像の堅牢度に問題がある。

- 20 そこで、染料インクの問題を改善して耐水性、耐光性を向上させるため、色剤として顔料を用いたインクが実用化されている（例えば特開平11-20306号公報、特開2000-79752号公報、特開2003-145916号公報参照）。しかし、顔料インクを用いて、従来の染料インク対応のインクジェット記録媒体に印字した場合、印字濃度が低くなり、ベタ印字部の均一性に劣る等の問題がある。また、発色を高めるため顔料インクを多く吐出させると、色剤が記録媒体表面に堆積して耐摩擦性が低下し、印字物汚れが生じたり、色剤の堆積によ
- 25 ってインク中溶媒の吸収を阻害することもある。

このように、近年、インクジェット記録用のインクとして染料、顔料がともに使用されており、これに対応するために染料インクと顔料インクに共に適合した記録媒体が要求されている。そこで、インク受容層中に無機微粒子と塩化ビニル

一酢酸ビニル共重合体とからなる接着剤とを含み、染料インクと顔料インクの記録適性を共に向上させた技術も開示されている（例えば特開 2 0 0 1 - 2 7 0 2 3 8 号公報参照）。しかし、この技術によっても、印字適性、特にインク吸収性や顔料インク印字時の印字濃度は満足できるものではなかった。

- 5 一方、高解像度のデジタルビデオ、デジタルカメラ、スキャナーおよびパーソナルコンピュータの普及により、高精細の画像をインクジェットプリンターで出力（ハードコピー）する事が多くなっている。これに伴い、インクジェット記録媒体には、インク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと、インクの吸収により用紙が波打ちしないこと等に加え、銀塩写真並の光沢感が要求されている。
- 10

- これらの特性を満たすため、キャストコート法により記録媒体を製造する技術が提案されている（例えば特開昭 6 2 - 9 5 2 8 5 号公報、特開平 2 - 2 7 4 5 8 7 号公報、特開平 5 - 5 9 6 9 4 号公報、特開平 6 - 3 0 5 2 3 7 号公報、特開平 9 - 1 5 6 2 1 0 号公報、特開平 1 1 - 4 8 6 0 4 号公報参照）。これらに提案されているキャストコート法は、合成シリカを主成分とする顔料と結着剤とからなるインク受容層を塗工し、この塗工層が未乾燥の湿潤状態にあるうちに、加熱された鏡面仕上げ面に該層を圧着して鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、高光沢のキャストコート紙を得るものである。しかし、これらの技術を用いても、最表層の光沢は充分ではなく銀塩写真並の光沢感を得ることができず、また、顔料
- 15
- 20 インクによる記録適性が良好でなかった。

- 一方、高い光沢を得るため、二次凝集せず、水中に安定なコロイド状態で分散した 5 ~ 5 0 n m の球状コロイダルシリカを上記キャスト層に配合することも行なわれている（特開平 5 - 3 3 8 3 4 8 号公報、特開平 1 0 - 2 1 7 5 9 9 号公報参照）。このコロイダルシリカは微粒子なため、乾燥すると非常に透明で高光沢の塗膜が得られる。又、上記キャスト層中に、（１）１次粒子の平均粒子径が 3 ~ 4 0 n m 、２次粒子の平均粒子径が 1 0 ~ 4 0 0 n m のシリカ微細粒子と、（２）平均粒子径 2 0 0 n m 以下のコロイダルシリカと、を含有する技術が報告されている（例えば、特開 2 0 0 0 - 8 5 2 4 2 号公報参照）。
- 25

しかし、コロイダルシリカのほとんどは真球状粒子であり、一次粒子が凝集す

ることなく単分散しているため、乾燥すると粒子が密に充填されて粒子間空隙が非常に少なくなる。従って、コロイダルシリカの細孔容積は一般的には0.4 ml/g未満と小さく、キャスト層に配合するとインク吸収速度が遅くなり、インクあふれ、濃度むらの原因となる。

- 5 また、キャストコート法を用いず、インク受容層の上層に、パールネックレス（ビーズ）状のコロイダルシリカ等を含有する光沢層を設けた記録用紙が提案されている（特開2000-108505号、特開平2000-108506号公報、特開2000-62314号公報参照）。また、インク受容層を1層以上の層構成とし、そのうち少なくとも1層は平均粒径300 nm以下のコロイド粒子と
- 10 カチオン性樹脂を含有する技術が報告されている（例えば、特開平9-263039号公報参照）。

しかし、この技術の場合、染料インクに対する発色性やインク吸収性は良好であるが、粒子径50 nm～150 nmの色剤粒子を含む顔料インクを用いる場合には、インク粒子の光沢層への投錨性が低下し、画像部を手で触れると画像が欠

15 落したり白紙部を汚染するなどの欠点があった。

さらに、気相法により製造された合成シリカ微粒子をインク吸収層に配合することも行われている（特開平10-81064号公報、特開平11-34481号公報参照）。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数10nmの超微粒子で分散性・透明性に優れ、嵩高く、湿式法シリカと比べると容易に水分散液

20 とすることができる。そして、この水分散液を塗布すると、高光沢でインク吸収性も良好な塗膜を形成できる。気相法シリカは、揮発性珪素化合物を火焰中で高温分解する方法により製造される（例えば、特公昭59-169922号公報参照）。

しかし、気相法シリカの場合、凝集した粒子間結合が比較的弱く、塗膜形成時の水の乾燥により空隙に生じる毛管力により、凝集状態が破壊し、キャスト層には、光学顕微鏡で観察される亀の甲羅状の微小なひび割れが生じやすい。

25

このように、高い光沢感を得るため粒径の小さいコロイダルシリカや気相法シリカを使用すると、上記した問題が発生する。

以上に加え、記録媒体が高光沢になるにつれて、いわゆる印字ムラ、特にシア

ン色の印字ムラが発生することがある。ここで印字ムラとは、インクジェット記録方式によりベタ画像を出力した部分に発生する濃淡ムラのことをいう。

従って、本発明の目的は、染料インク、顔料インクのいずれを用いたインクジェット記録においてもインクジェット記録特性が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録媒体を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上記の課題を解決すべく検討を行った結果、インク受容層中に顔料として特定の形状を有するコロイダルシリカを含有することで、染料インクと顔料インクのいずれを用いてもインクジェット記録特性が良好なインクジェット記録媒体を得られることを見いだした。

また、本発明者らは、上述のインクジェット記録媒体を製造するに当たり、顔料と結着剤を有する塗工層の表面に、結着剤を凝固する作用を持つ液を塗布した後、その塗工層が湿潤状態のうちに、加熱された鏡面に圧接させ、乾燥することにより、銀塩写真並の光沢感が得られることを見いだした。

すなわち本発明は、支持体表面に、顔料と結着剤とを含有する塗工層を設けた後、前記塗工層表面に前記結着剤を凝固させる処理液を塗布し、前記処理液が塗布された塗工層が湿潤状態にある間に該塗工層を加熱した鏡面に圧着して乾燥し、インク受容層を形成してなるインクジェット記録媒体であって、前記顔料は一次粒子径が10～100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～3.0であるコロイダルシリカを含有するインクジェット記録媒体である。

本発明においては、前記支持体と前記インク受容層の間に、アンダー層が設けられていることが好ましい。

前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらにγ型アルミナを含有することが好ましい。又、前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらに比表面積130～300m²/gの気相法シリカを含有することが好ましい。前記コロイダルシリカの一次粒子径が30～100nmであり、前記顔料がさらに湿式法で製造された合成非晶質

シリカを含有することが好ましい。前記インク受容層の全顔料に対し、前記コロイダルシリカが5～50質量%含有されていることが好ましい。

さらに、前記結着剤は水溶性樹脂を含有することが好ましく、前記結着剤はポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアルコールの誘導体含有することが好ましい。又、前記インク受容層における顔料と結着剤の質量含有比が、(顔料) / (結着剤) = 100 / 3～100 / 50の関係を満たすことが好ましく、前記インク受容層表面の75°鏡面光沢度が50%以上、かつ像鮮明度が20%以上であることが好ましい。

10 発明を実施するための最良の形態
(支持体)

本発明に使用される支持体は、透気性を有すればいずれのものを使用することができるが、例えば、塗工紙、未塗工紙等の紙が好適に用いられる。前記紙の原料パルプとして、化学パルプ(針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等)、機械パルプ(グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等)、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。また、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、不透明度を向上させるため、前記紙中に填料を含有させることが好ましいが、この填料は、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料のなかから適宜選択して使用することができる。操業性の点から、前記紙の透気度は1000秒以下であることが好ましく、又、塗工性の点から基紙のステキヒトサイズ度は5秒以上であることが好ましい。

25 (インク受容層の顔料(ピーナッツ状コロイダルシリカ))

本発明におけるインク受容層は顔料としてコロイダルシリカを含む。このコロイダルシリカは、一次粒子が複数個凝集したものであり、一次粒子径が10～100nmで、かつ一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～3.0であることを特徴とする。前記コロイダルシリカは、アルコキシシランを原料としてゾル

ゲル法により合成し、合成条件によって一次粒子径（BET法粒子径）や二次粒子径（動的光散乱法粒子径）をコントロールすることが好ましい。また、その分散状態を顕微鏡で観察した場合に、球状の一次粒子が通常2～3個結合した形状を有し、これを便宜上「ピーナッツ状」と称する。この一次粒子の結合個数を平均した値は、上記比（二次粒子径／一次粒子径）にほぼ対応する。

一次粒子が結合していない単一の球状コロイダルシリカを用いた場合はインク吸収性が劣るが、ピーナッツ状のコロイダルシリカは光沢感とインク発色性、インク吸収性をともに満足させることができる。この様なコロイダルシリカとしては、扶桑化学工業社製のクォートロンを挙げることができる。

10 なお、本発明において、コロイダルシリカの分散状態を顕微鏡で観察した際、ピーナッツ状コロイダルシリカ以外のシリカが全く観察されないことが必要ではなく、測定して得られた一次粒子径に対する二次粒子径の比（マクロ的な物性）が3.0を超えなければ他の形状のコロイダルシリカや単一の一次粒子を含んでも良い。

15 また、本発明のコロイダルシリカは、一次粒子が凝集した凝集体を機械的手段により数10nmから数100nm程度の二次粒子に細分化したコロイド粒子を含まない。

20 上記ピーナッツ状のコロイダルシリカにおいては、コロイダルシリカの一次粒子径に対する二次粒子径の比（二次粒子径／一次粒子径）を1.5～3.0とすることが必要であり、好ましくは上記比が1.5～2.8であり、より好ましくは1.5～2.5である。上記比が1.5未満であるとインク受容層の透明性は高まるが、成膜後の空隙が少ないためにインク吸収性が悪くなる。一方、3.0を超えると空隙の増加によってインク吸収性は向上するが、不透明性が高まり発色性は悪くなるし、光沢が低下する場合がある。

25 さらにピーナッツ状のコロイダルシリカの一次粒子径は10～100nmである。一次粒子径が10nmより小さい場合には透明性は高くなるが、成膜後に粒子間の空隙が損なわれインクの吸収性が低下する。一方、100nmを超えた場

合は粒子間に適度の空隙が形成されるが、インク受容層の不透明性が増大し、記録画像の発色性が低下する。特に粒子径50～150nmの着色粒子を含有する顔料インクを用いたインクジェットプリンターで印字した場合にはインク発色性の低下が大きくなる。

5

本発明においては、インク受容層の顔料として前述のコロイダルシリカとそれ以外の顔料を併用することも可能である。例えば、上述した範囲に含まれないコロイダルシリカ、合成シリカ（湿式法合成シリカや気相法合成シリカ等）、コロイダルアルミナ、アルミナ（ α 型、 γ 型、 θ 型）、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、クレー、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、ゼオライト等の無機白色顔料や、スチレン樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子等の有機顔料等を併用できる。

10

本発明においてはインク受容層の全顔料に対し、ピーナッツ状のコロイダルシリカの含有割合に制限はなく、顔料全部を上記コロイダルシリカとしてもよい。

15

但し、後述する第2及び第4の実施形態においては、全顔料に対し上記コロイダルシリカを5～50質量%含むことが好ましく、10～40質量%含有することがより好ましい。最も好ましい範囲は15～30質量%である。ピーナッツ状コロイダルシリカの含有量が顔料全体の5質量%未満の場合にはインクジェットプリンターで印字した際のインク吸収性や発色性向上の効果が不十分となる傾向にある。また前記コロイダルシリカの含有量が顔料全体の50質量%を越える場合、インクジェットプリンターで印字した際のインク吸収性は良好であるが、発色性の向上効果は少なくなると共に、塗工した際の操作性が低下する傾向がある。

20

（インク受容層の結着剤）

25

本発明のインク受容層は少なくとも1種類以上の結着剤を含有する。結着剤としては皮膜形成が可能な高分子化合物を用いることができる。たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸化澱粉やエステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク等の水溶性樹脂や、ウレタン樹脂、ス

チレンーアクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂及びこれらの誘導体等を単独使用又は併用することができる。結着剤の配合量は顔料100質量部に対して3～50質量部であることが好ましく、3～30質量部であり、特に好ましくは3～20質量部であることがより好ましいが、必要な塗工層強度が得られる限り、特に限定されるものではない。但し、結着剤の配合量が3質量部未満であると、塗膜強度が低くなり、50質量部を超えると、顔料の配合割合が減少してインク吸収性が低下する傾向にある。

10 インク受容層中の結着剤の含有量としてはインク受容層中に3～28質量%の割合で含有されることが好ましく、さらには9～25質量%であることが好ましい。インク受容層における結着剤の含有量が多すぎるとインク吸収性が低下する傾向にある。逆に、含有量が少ないとインク受容層の強度が低下したり、シアンムラも発生しやすい傾向にある。また、インク受容層の顔料と結着剤の固形分質量比が、(顔料) / (結着剤) = 100 / 3～100 / 50の関係を満たすことが
15 好ましい。上記質量比が100 / 3を超えると、結着剤が少なくなって塗膜強度が低下し、100 / 50未満であると、顔料が少なくなってインク吸収性が低下する傾向にある。

20 なお、結着剤として用いる高分子化合物は水系（水溶性樹脂）であることが好ましい。「水系」とは、水、又は水と少量の有機溶剤から成る媒体中で樹脂が溶解又は分散し、安定化することを意味する。これらの結着剤は、支持体に塗工する塗工液中では溶解し又は粒子となって分散しているが、塗工し乾燥した後に顔料の結着剤となり、インク受容層を形成する。

25 結着剤としては、皮膜にしたときの透明性が良好であるポリビニルアルコールを含有することが好ましい。結着剤としてポリビニルアルコールを用いた場合は、インク吸収性、発色性が特に向上し、また、後述するキャストコート法によりインク受容層を設けた場合、高い光沢感を有するインクジェット記録媒体を得ることができる。ポリビニルアルコールはインク受容層の全結着剤に対し50～1

00質量%含まれることが好ましい。

また、本発明においては、結着剤としてカゼインを含有することが好ましい。カゼインを配合した場合、後述するゲル化キャスト法（凝固法）を用いてインク受容層を形成する際、塗工液の塗工性が良好になる。カゼインの配合量はインク受容層中に5～20質量%程度含有されることが好ましい。カゼインの配合量が少ないとゲル化キャスト法で製造する際の凝固性が低下し、生産性が低下し、20質量%を超えるとインク受容層のインク吸収性が低下する傾向にある。

インク受容層は、上記した顔料と結着剤を含むが、その他の成分、例えば、増粘剤、消泡剤、抑泡剤、顔料分散剤、離型剤、発泡剤、pH調整剤、表面サイズ剤、着色染料、着色顔料、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤、防腐剤、耐水化剤、染料定着剤、界面活性剤、湿潤紙力増強剤、保水剤、カチオン性高分子電解質等を、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜添加することができる。インク受容層における顔料と結着剤の合計質量は固形分換算で90質量%以上程度とすることができる。

（インク受容層の塗工）

インク受容層となる塗工液の塗工方法としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、ゲートロールコーター、ショートドウェルコーター等の公知の塗工機をオンマシン、あるいはオフマシンで用いた塗工方法の中から適宜選択することができる。

インク受容層の塗工量は、支持体の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で5～30g/m²であることが好ましく、特に、生産性をも加味すると10～25g/m²であることが好ましい。30g/m²を超えると、キャストドラム鏡面仕上げ面からの剥離性が低下し、塗工層が鏡面仕上げ面に付着するなどの問題を生じる。

本発明において、インク受容層の塗工量を多くする必要がある場合には、イン

ク受容層を多層にする（又は、多数回塗工する）ことも可能である。また、支持体とインク受容層の間にインク吸収性、接着性他各種機能を有するアンダー層を設けても良い。さらに、インク受容層を設けた面の反対側にさらにインク吸収性、筆記性、プリンター印字適性他各種機能を有するバックコート層を設けても良い。

（アンダー層）

インク受容層だけではインク吸収性が乏しく、インクジェット記録媒体として必要なインク吸収を得ることができない場合、吸収容量の大きいアンダー層を支持体とインク受容層の間に設けることが好ましい。アンダー層は、インクまたはインク溶媒を吸収することを目的とし、顔料と結着剤を主成分とする。アンダー層の顔料としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、焼成クレーなど、インク受容層に用いられる公知の顔料を単独または混合して用いることができる。また結着剤としては、ポリビニルアルコールや澱粉等の水溶性樹脂やエチレン酢酸ビニル共重合樹脂、スチレンブタジエン共重合樹脂などのエマルジョン樹脂等、公知の結着剤を使用することができる。また、アンダー層にはサイズ剤、インク定着剤、界面活性剤、染料など公知の助剤を必要に応じて適宜添加してもよい。なお、アンダー層は多層であっても1層であってもよく、又、多数回塗工してもよい。

インク吸収性の向上の点からは、アンダー層の顔料の平均吸油量が $100\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上であることが好ましい。

アンダー層の塗工量は、支持体の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $3 \sim 30\text{ g} / \text{m}^2$ であることが好ましい。

（キャストコート法によるインク受容層の形成）

本発明においては、インク受容層となる塗工液を上記したようにして支持体に塗布した後、塗工液中の結着剤（特に水系結着剤）を凝固させる処理液を塗工層

に塗布し、塗工層を湿潤状態にさせる。そして、湿潤状態の塗工層を、加熱した鏡面仕上げ面に圧着し乾燥することにより、インク受容層を形成し、その表面に光沢を付与する。

このような塗工方法は一般にキャストコート法と呼ばれる。キャストコート法としては、(1) 塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着して乾燥するウェットキャスト法（直接法）、(2) 湿潤状態の塗工層を一旦乾燥あるいは半乾燥した後に再湿潤液により膨潤可塑化させ、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するリウエットキャスト法（再湿潤法）、(3) 湿潤状態の塗工層を凝固処理によりゲル状態にして、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するゲル化キャスト法（凝固法）、の3種類が知られている。

本発明においては、処理液を塗布する時点の塗工層は、湿潤状態であっても乾燥状態であっても良い。塗工層が湿潤状態の場合は、前述のゲル化キャスト法に相当し、塗工層が乾燥状態の場合は前述のリウエットキャスト法に相当する。特に、塗工層が湿潤状態である場合（ゲル化キャスト法の場合）は、インク受容層表面に鏡面仕上げ面を写し取りやすく、塗工層表面の微小な凹凸を少なくすることができるので、得られたインク受容層に銀塩写真並の光沢感を付与させ易くなる。処理液を塗布する方法としてはロール、スプレー、カーテン方式等があげられるが、特に限定されない。

鏡面（ドラム）の加熱方法としては、蒸気、電熱線、誘導発熱コイルなどで所定の温度まで加熱することができる。なお、支持体上にインク受容層等を塗布するための塗工装置と鏡面ドラムを有する塗工設備を、通常、キャストコーターと称する。

25 (処理液)

凝固キャスト法に用いる凝固剤（処理液）としては、例えば蟻酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩酸、硫酸、炭酸等と、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、鉛、カドミウム、アンモニウム等との塩、及びホウ砂、各種ホウ酸塩等が挙げられる。本発明においては、これらの中から

選択された少なくとも1種を用いることができる。

特に、水系結着剤としてポリビニルアルコールを用いた場合には、ポリビニルアルコールを凝固する作用を有する処理液としてホウ酸とホウ酸塩とを含有する液を用いることが好ましい。ホウ酸とホウ酸塩とを混合して用いることにより、凝固時の固さを適度なものとすることが容易となり、インク受容層に良好な光沢感を付与できる。

処理液中のほう酸塩とほう酸の配合比は、無水物換算後の質量比で、ほう酸塩／ほう酸＝1／4～2／1の間であることが好ましい。上記配合比が1／4未満の場合、ほう酸の割合が多くなりすぎてインク受容層中のポリビニルアルコールの凝固が不十分になり、処理液を付与するロールに軟凝固のインク受容層が付着し、良好な湿潤状態のインク受容層が得られないことがある。一方、上記配合比が2／1を越える場合、インク受容層中のポリビニルアルコールが硬く凝固しすぎ、鏡面ドラム表面の光沢面を写し取り難く、良好な光沢面が得にくくなること

がある。

本発明で用いられるほう酸塩としては、ほう砂、オルトほう酸塩、二ほう酸塩、メタほう酸塩、五ほう酸塩、および八ほう酸塩等を挙げることができる。なお、ほう酸塩は特にこれらに限定されるものではないが、コスト、入手性等の観点からは、ほう砂を用いることが好ましい。処理液中のほう酸塩及びほう酸の濃度は必要に応じて適宜調整することができるが、処理液中のほう酸塩とほう酸の濃度の合計が、無水物換算で1～8質量%の範囲であることが好ましい。ほう酸塩及びほう酸の濃度、特にほう酸塩の濃度が高すぎるとポリビニルアルコールの凝固が強くなりすぎ、白紙光沢度が低下する傾向にある。また、濃度が高いと処理液中にほう酸が析出しやすくなるので、処理液の安定性が悪くなる。

水系接着剤としてカゼインを用いる場合は、カゼインを凝固させる作用を有する処理液として、蟻酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩酸、硫酸等のカルシウム、亜鉛、マグネシウム等の各種の塩を含有する水溶液が用いられる。

処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

又、インク受容層（キャスト処理前の塗工層）に処理液を塗布する方法は特に
5 制限されず、公知の方法（例えばロール方式、スプレー方式、カーテン方式等）の中から適宜選択すればよい。

さらに、鏡面ドラムからのインク受容層の剥離を容易にするため、インク受容層用塗工液および処理液に、剥離剤を添加してもよい。ここで、剥離剤の融点は
10 90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲においては剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等となるため、剥離剤の剥離能が最大となる。剥離剤は上記特性を有していれば特に限定されるものではないが、ポリエチレン系のワックスエマルジョンを用いることが好ましい。

15 (光沢度)

本実施形態のインクジェット記録媒体のインク受容層面から測定した75度鏡面光沢度が50%以上であると、銀塩写真のような光沢感が得られるので好ましい。さらに、インク受容層面から測定した像鮮明度が20%以上であると、さらに好ましい光沢感を得られる。なお、75度鏡面光沢度はJIS-P-8142
20 に準じて測定し、像鮮明度はJIS-K-7105に準じて測定する。

次に本発明の好ましい実施形態を例示する。

(1) 第1の実施形態

<インク受容層にコロイダルシリカと気相法シリカを含む実施形態>

25 この実施形態は、支持体表面に一次粒子径10～50nmのコロイダルシリカと、比表面積130～300m²/gの気相法シリカを顔料として含むインク受容層を設けてなる。そして、この実施形態においては、インク吸収性、及びインク受容層の透明性を高めることによる画像発色性に特に優れている。

(インク受容層の顔料)

インク受容層の顔料として、コロイダルシリカと気相法シリカを含有することで、インク吸収性が向上する。又、インク受容層の顔料構成をこのようにすると、インク受容層の透明性を高くし、またインク受容層表面のクラック（亀裂）の
5 大きさを小さくすることができ、その結果、印字濃度（画像発色性）が向上すると考えられる。

気相法シリカは、乾式法シリカ、或いはヒュームドシリカとも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって製造される。気相法シリカは具体的には、四塩化珪素などの揮発性シラン化合物の酸水素炎中における気相加水分解によって製造され、火炎の温度、酸素と水素の供給比率、原料の四塩化珪素供給量等の条件を変更することにより所定の特性のものが得られる。四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、株式会社トクヤマからレオロシールQSタイプとして市販され
10 されており入手することができる。気相法シリカの平均一次粒径は5～50nmであることが好ましい。

前記気相法シリカの比表面積（BET法）を $130 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ とする。このようにすると、インク受容層の透明性が高くなり、かつ該シリカを塗料に配合した際の安定性が向上する。比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいとインク受
20 容層の不透明性が増し、印字濃度が低下する等の不具合を生じる。比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、インク受容層の透明性が良好となり印字濃度は向上するが、塗料の安定性が劣る傾向にある。

コロイダルシリカは上記したピーナツ状であって、一次粒子径が10～50
25 nmのものをを用いる。一次粒子径が10nmより小さい場合には透明性は高いが、粒子間の空隙が損なわれインクの吸収性が低下する傾向にある。一方、50nmより大きい場合には粒子間の空隙は確保されるが、不透明性が増大し、インクジェット記録した際の発色性が低下する傾向にある。特に粒子径50～150nmの着色粒子を含有する顔料インクを用いた場合に、インク発色性の低下が目立

つことがある。

上記コロイダルシリカと気相法シリカの配合割合は、(コロイダルシリカ) / (気相法シリカ) の値が 45 / 55 ~ 95 / 5 の範囲であるのが好ましく、より好ましくは 60 / 40 ~ 80 / 20 の範囲である。コロイダルシリカの割合が大きいと、塗工層の透明性が高くなって印字濃度が向上するが、インクの吸収性が低下する傾向にある。一方、コロイダルシリカの割合が少なくなると、インク吸収性が良好であるが、光沢感が低下する傾向にある。

なお、本実施形態の効果（インク吸収性、光沢度、発色性等）を損なわない範囲で、公知の白色顔料を 1 種以上混合することも可能である。例えば、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料を併用することができる。

インク受容層の顔料全体に対するコロイダルシリカの配合割合は上記範囲とすることができる（顔料がコロイダルシリカと気相法シリカのみから成っていてもよい）。

なお、結着剤としては、上記したものを用いることができる。

（２）第２の実施形態

＜インク受容層にコロイダルシリカとγ型アルミナを含む実施形態＞

この実施形態は、支持体表面に一次粒子径 10 ~ 50 nm のコロイダルシリカとγ型アルミナを顔料として含むインク受容層を設けてなる。そして、この実施形態においては、インク吸収性、及びインク受容層の透明性を高めることによる画像発色性に特に優れている。

(インク受容層の顔料)

インク受容層の顔料として、コロイダルシリカと γ 型アルミナを含有することで、インク吸収性が向上する。

- 5 γ 型アルミナ (γ 型結晶形アルミナ) は、公知の方法で製造された擬ベーマイトまたはベーマイトを $400^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱、焼成することによって得ることができる。このようにして製造された γ 型結晶形アルミナは粉砕、分級により所望の粒子径、粒度分布範囲に調整される。加熱した鏡面ドラム表面の鏡面をインク受容層が写し取る必要があることから (層表面を平滑にするため)、 γ
- 10 型アルミナの平均粒子径は $1.0 \sim 3.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

- コロイダルシリカは上記したピーナツ状であって、一次粒子径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ のものを用いる。好ましい一次粒子径は $13 \sim 40 \text{ nm}$ である。一次粒子径が 10 nm より小さい場合には透明性は高いが、粒子間の空隙が損なわれインクの吸収性が低下する。一方、 50 nm より大きい場合には粒子間の空隙は確保されるが、不透明性が増大し、インクジェット記録した際の発色性が低下する傾向にある。特に粒子径 $50 \sim 150 \text{ nm}$ の着色粒子を含有する顔料インクを用いた場合に、インク発色性の低下が目立つことがある。
- 15

コロイダルシリカの一次粒子径に対する二次粒子径の比 (二次粒子径/一次粒子径) は好ましくは $1.5 \sim 2.5$ である。

- 20 上記 γ 型アルミナとコロイダルシリカの配合割合は、(γ 型アルミナ) / (コロイダルシリカ) の値が $95/5 \sim 50/50$ の範囲であるのが好ましく、より好ましくは $90/10 \sim 60/40$ の範囲である。

- なお、本実施形態の効果 (インク吸収性、光沢度、発色性等) を損なわない範囲で、公知の白色顔料を 1 種以上混合することも可能である。例えば、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト
- 25

、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料を併用することができる。

- 5 インク受容層の顔料全体に対するコロイダルシリカの配合割合は上記範囲とすることができる。

なお、結着剤としては、上記したものを用いることができる。

(3) 第3の実施形態

＜インク受容層と支持体の間にアンダー層を設けた実施形態＞

- 10 この実施形態は、インク受容層と支持体の間にアンダー層を設けてなり、インク受容層中のコロイダルシリカと水溶性樹脂との合計量が固形分換算で90質量%以上である。そして、この実施形態においては、インク受容層の透明性を高めることにより画像発色性が特に優れている。

15 (インク受容層)

インク受容層の透明性を高めるため、インク受容層中のコロイダルシリカと水溶性樹脂との合計量を固形分換算で90質量%以上とする。好ましくは上記合計量を95質量%以上とし、上記合計量が100質量%であってもよい。

20 (インク受容層の顔料)

- インク受容層の顔料として、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、焼成クレー等の粒径が大きい粉状粒子（平均粒子径が数 μ m程度）を含有すると、インク受容層の透明性が損なわれ、記録像の鮮明性が損なわれる傾向にある。従って、上記（ピーナツ状）コロイダルシリカをインク受容層の全顔料に対して90質量%
25 以上含有することが好ましく、95質量%以上がより好ましい。コロイダルシリカを用いることで、インク受容層の透明性や光沢性を向上することができる。

又、本実施形態の場合、コロイダルシリカの平均一次粒子径が13nmより小さいと、透明性は高いが、粒子間の空隙が損なわれインクの吸収性が低下する傾向にある。一方、前記コロイダルシリカの平均一次粒子径が40nmより大きい

と、粒子間の空隙は確保されるが不透明性が増大し、発色性が低下する傾向にある。特に粒子径 50 nm ~ 150 nm の粒子を含有する顔料インクを用いた場合に、インク発色性の低下が目立つことがある。従って、コロイダルシリカの平均一次粒子径を 10 ~ 40 nm とすることが好ましい。

5

(インク受容層の結着剤)

インク受容層の透明性を向上させるため、結着剤として水溶性樹脂を主に用いる。特に、結着剤として、ポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアルコールの誘導体を用いるのが好ましい。又、上記目的から、水溶性樹脂以外の結着剤の含有量はできるだけ少ないことが望ましい。水溶性樹脂以外の結着剤はインク受容層の全結着剤に対して 10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以下であることがより好ましい。顔料に対する結着剤の配合割合は、既に述べた範囲とすればよい。また、インク受容層の顔料と結着剤の固形分質量比が、(顔料) / (結着剤) = 100 / 3 ~ 100 / 50 の関係を満たすことが好ましい。

15

(アンダー層)

この実施形態においては、インク受容層の透明性が高いが、インク吸収性は必ずしも高くないことがある。そのため、インク吸収性の高いアンダー層を設ける。アンダー層としては、上記したものをを用いることができる。含有する顔料の吸油量も上述の範囲とすることができる。

20

なお、インク受容層の透明性を高くし、塗工速度を増して生産性を向上させる点からはインク受容層の塗工量が少ない方が好ましいが、この場合には、アンダー層それ自体に、ある程度のインクジェット適性（具体的にはインク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと）を有することが望ましい。

25

アンダー層の塗工量は、上記した範囲とすることができるが、さらに好ましい範囲は 10 ~ 30 g / m² である。30 g / m² を超えると、キャスト塗工時に発生する蒸気の影響でアンダー層の強度が弱くなり、アンダー層を含む塗工層がキャストドラムに鏡面仕上げ面に付着するなどの問題を生じる。

アンダー層の塗工量を増やしたい場合には、複数回の塗工を行いアンダー層を多層にすることも可能である。アンダー層が多層の場合、各層の合計塗工量が上記範囲であることが望ましい。

5 (4) 第4の実施形態

＜インク受容層にコロイダルシリカと合成非晶質シリカを含む実施形態＞

この実施形態は、支持体表面に一次粒子径が30～100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～2.5であるコロイダルシリカと、湿式法で製造された合成非晶質シリカを顔料として含むインク受容層を設けてなる。そして、この実施形態においては、画像発色性に特に優れ、又、印字ムラの防止効果に優れている。ここで印字ムラとは、インクジェット記録方式によりベタ画像を出力した部分に発生する濃淡ムラのことをいう。特にシアン色の印字ムラが顕著に生じやすい。

15 (インク受容層の顔料)

湿式法で製造された合成非晶質シリカを用いると、発色性を向上させることができる。また、この形態においては、アンダー層を設けなくても十分なインク吸収性を得ることが可能となる。

又、上記コロイダルシリカの一次粒子径を30～100nm、好ましくは50～75nmとし、一次粒子径に対する二次粒子径の比を1.5～2.5とする。一次粒子径が30nm未満であると、インク受容層の透明性は高いが、粒子間の空隙が損なわれインク吸収性が低下する。一次粒子径が100nmを超えると、粒子間の空隙は増えインク吸収性は良好となるが、不透明性が増大して発色性が低下する。特に粒子径50～150nmの着色粒子を含有する顔料インクを用いた場合に、インク発色性の低下が大きくなる。

このコロイダルシリカを顔料として用いると、印字ムラ（特にシアン色のムラ）を有効に改善できる。この理由は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、通常、キャストコート法で設けた塗工層の表面には亀裂が発生し、この亀裂内にインクが選択的に吸収され、亀裂部分と亀裂のない部分との間に濃

度差が生じ、結果として印字ムラが発生する。一方、上記コロイダルシリカがインク受容層内に存在すると、個々の亀裂が小さくなる一方で、亀裂の数が増える。その結果、亀裂が層表面に一様に散らばり、亀裂部分と亀裂のない部分の濃度差が目立たなくなりムラが抑制されると考えられる。

- 5 又、上記合成非晶質シリカとコロイダルシリカの配合割合は、(合成非晶質シリカ) / (コロイダルシリカ) の値が、 $95/5 \sim 50/50$ の範囲内であるのが好ましく、より好ましくは $90/10 \sim 60/40$ の範囲内である。

- 10 顔料としてはさらに、インク吸収性、発色性および光沢感を損なわない範囲で他の顔料、例えば水酸化アルミニウム、アルミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等のアルミナ (α 型結晶のアルミナ、 θ 型結晶のアルミナ、 γ 型結晶のアルミナ等) やアルミナ水和物、合成シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等を併用してもよい。

- 15 インク受容層の顔料全体に対するコロイダルシリカの配合割合は上記範囲とすることができる。

なお、結着剤としては、上記したものを用いることができる。特に、結着剤中にカゼインを含有する場合は上述の亀裂が発生しやすい傾向にあるため、本発明の効果が大きい。

20 (実施例)

以下、本発明を実施例によってさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、特に断らない限り、以下に記載する「部」および「%」は、それぞれ「質量部」および「質量%」を示す。

25 (実験 1 : 第 1 の実施形態に係る実験例)

< 実施例 1 >

(支持体の製造)

叩解度 285 ml の広葉樹晒クラフトパルプ (L-BKP) 100 部からなるパルプスラリーに、タルク 10 部、硫酸アルミニウム 1.0 部、合成サイズ剤 0

． 1 部、歩留向上剤 0. 0 2 部を添加した。このスラリーを用いて抄紙機で支持体を抄紙した。さらに、支持体の両面に、片面当り固形分で $2. 5 \text{ g/m}^2$ となるようにデンプンを塗布し、坪量 170 g/m^2 の原紙を得た。

(アンダー層の形成)

- 5 この原紙の片面に、ブレードコーターを用いて塗工量が 8 g/m^2 となるよう下記塗工液 A を塗工し、 140°C で送風乾燥し、アンダー層を形成した。

塗工液 A : 顔料として、合成シリカ (ファインシール X-37 : 株式会社トクヤマ社製) 100 部、結着剤としてラテックス (LX438C : 住友化学工業株式会社製の商品名) 5 部及びポリビニールアルコール (PVA117 : 株式会社クラレ社製の商品名) 24 部、サイズ剤 (ポリマロン 360 : 荒川化学工業株式会社製の商品名) 5 部を配合し、濃度 20 % の水性塗工液を調製した。

(インク受容層の形成)

- 次に、塗工液 A の塗工面に、ロールコーターを用いて塗工量が 20 g/m^2 となるよう下記塗工液 B 3 を塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに凝固液 C 3 を用いて凝固させ、続いてプレスロールを介して、加熱された鏡面仕上げ面に塗工層を圧着して鏡面を写し取り、坪量 198 g/m^2 のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

- 塗工液 B 3 : 顔料として、平均一次粒子径 15 nm のコロイダルシリカ (クオートロン PL-1 : 扶桑化学工業社製の商品名) 50 部と、比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ (アエロジル 130 : 日本アエロジル株式会社製) 50 部とを用い、バインダーとして重合度 3500 のポリビニールアルコール (PVA235 : クラレ株式会社製の商品名) 5 部を用い、さらに消泡剤 0. 2 部を配合して濃度 20 % の塗工液を調製した。

- 凝固液 C 3 : ホウ砂 2 % とホウ酸 2 % の混合物と、離型剤 (FL-48C : 東邦化学工業社製) 0. 2 % とを配合して凝固液を調整した。ホウ砂とホウ酸の配合質量比 (ホウ砂/ホウ酸) は 1/1 とし、上記濃度は、ホウ砂を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で換算し、ホウ酸を H_3BO_3 で換算したものについての値とした。

<実施例 2>

塗工液 B 3 の代わりに、以下の塗工液 B 3 1 を用いたこと以外は実施例 1 と同

様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液B 3 1：顔料として、平均一次粒子径23 nmのコロイダルシリカ（ク
オートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）70部と、比表面積200 m²/
gの気相法シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製）30
5部を用い、バインダーとして重合度2600のポリビニールアルコール（MA 2
6 GP：信越化学株式会社製の商品名）10部を用い、さらに消泡剤0.2部を
配合して濃度22%の塗工液B 3 1を調製した。

<実施例3>

10 塗工液B 3 1において、上記バインダーの代わりに、重合度1700のポリビ
ニールアルコール（PVA 617：クラレ株式会社製の商品名）20部を配合し
たこと以外は実施例2と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙
を得た。

<実施例4>

15 塗工液B 3 1において、コロイダルシリカの配合量を60部、気相法シリカの
配合量を40部とし、又、上記バインダーの代わりに、重合度500のポリビ
ニールアルコール（PVA 105：クラレ株式会社製の商品名）15部と、重合度
2600のポリビニールアルコール（MA 26 GP：信越化学株式会社製の商品
名）15部を併用して濃度24%の塗工液を調製したこと以外は実施例2と全く
同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20 <実施例5>

塗工液B 3の代わりに、以下の塗工液B 3 2を用いたこと以外は実施例1と同
様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

25 塗工液B 3 2：顔料として、平均一次粒子径23 nmのコロイダルシリカ（ク
オートロンPL-2：扶桑化学工業社製の商品名）95部と、比表面積300 m²/
gの気相法シリカ（アエロジル300：日本アエロジル株式会社製）5部を
用い、バインダーとして、重合度2600のポリビニールアルコール（MA 26
GP：信越化学株式会社製の商品名）5部を用い、さらに消泡剤0.2部を配合
して濃度20%の塗工液を調製した。

<実施例6>

塗工液 B 3 の代わりに、以下の塗工液 B 3 3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 B 3 3 : 顔料として、平均一次粒子径 23 nm のコロイダルシリカ (クオートロン PL-2 : 扶桑化学工業社製の商品名) 50 部と、比表面積 200 m²/g の気相法シリカ (レオロシール QS-102 : 株式会社トクヤマ社製) 50 部を用い、バインダーとして、重合度 500 のポリビニールアルコール (PVA 105 : クラレ株式会社製の商品名) 15 部と、重合度 2600 のポリビニールアルコール (MA 26GP : 信越化学株式会社製の商品名) 15 部を併用し、さらに消泡剤 0.2 部を配合して濃度 24 % の塗工液を調製した。

10 <実施例 7>

塗工液 B 3 3 において、コロイダルシリカの配合量を 70 部、気相法シリカの配合量を 30 部とし、又、上記バインダーの代わりに、重合度 1700 のポリビニールアルコール (PVA 617 : クラレ株式会社製の商品名) 20 部を配合し、濃度 22 % の塗工液を調製したこと以外は実施例 6 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

15 <実施例 8>

アンダー層を塗工せず、又、塗工液 B 3 の代わりに、以下の塗工液 B 3 4 を用いて塗工量 25 g/m² で塗工したこと以外は実施例 1 と全く同様にして、坪量 195 g/m² のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20 塗工液 B 3 4 : 顔料として、平均一次粒子径 35 nm のコロイダルシリカ (クオートロン PL-3 : 扶桑化学工業社製の商品名) 50 部と、比表面積 300 m²/g の気相法シリカ (アエロジル 300 : 日本アエロジル株式会社製) 50 部とを用い、バインダーとして重合度 500 のポリビニールアルコール (PVA 105 : クラレ株式会社製の商品名) 35 部を配合し、消泡剤 0.2 部を配合して
25 濃度 22 % の塗工液を調製した。

<実施例 9>

塗工液 B 3 1 において、バインダーの配合量を 3 部とし、濃度 23 % の塗工液を調製したこと以外は実施例 2 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 10>

塗工液 B 3 3 において、コロイダルシリカの配合量を 70 部、気相法シリカの配合量を 30 部とし、又、上記バインダーの代わりに、重合度 500 のポリビニールアルコール（PVA 105：クラレ株式会社製の商品名）40 部を配合し、
5 濃度 24% の塗工液を調製したこと以外は実施例 6 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 1>

塗工液 B 3 1 において、コロイダルシリカを配合せずに気相法シリカの配合量を 100 部とし、濃度 12% の塗工液を調整したこと以外は実施例 2 と全く同様
10 にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 2>

塗工液 B 3 3 において、上記コロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径 35 ~ 40 nm の数珠（ビーズ）状のコロイダルシリカ（スノーテックス ST-P S-M：日産化学工業社製の商品名）70 部を配合し、又、上記気相法シリカの
15 配合量を 30 部とし、さらに上記バインダーの代わりに、重合度 2600 のポリビニールアルコール（MA 26 GP：信越化学株式会社製の商品名）10 部を配合し、濃度 22% の塗工液を調製したこと以外は実施例 6 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 3>

20 塗工液 B 3 3 において、上記コロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径 25 nm の房状のコロイダルシリカ（スノーテックス ST-H S-M 20：日産化学工業社製の商品名）70 部を配合したこと以外は比較例 2 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 4>

25 塗工液 B 3 3 において、上記コロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径 10 ~ 20 nm の球状コロイダルシリカ（スノーテックス ST-30：日産化学工業社製の商品名）70 部を配合したこと以外は比較例 2 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

(評価)

各実施例及び比較例インクジェット記録用キャストコート紙の評価を以下の方法で行った。

(1) 光沢感

- 5 光沢感の評価は以下の方法に従った。まず、インク受容層面の75度鏡面光沢度を、JIS P 8142に準じ、光沢度計（村上色彩技術研究所製、True GLOSS GM-26PRO）を用いて測定した。次に、インク受容層面の像鮮明度を、JIS K 7105に準じ、写像性測定器（型番：ICM-1DP、スガ試験機株式会社製）を用い、測定角度60度、くし幅2mmの条件で、紙のMD方向を測定した。

- 10 測定結果に基づき、以下の基準で評価した。

○：75度鏡面光沢度が50%以上でかつ像鮮明度が40%以上のもの

△：75度鏡面光沢度が50%以上でかつ像鮮明度が20～40%のもの

×：75度鏡面光沢度が50%以上で、像鮮明度が20%以下のもの

15 (2) インクジェット記録試験

染料インク及び顔料インクを用いた場合についてそれぞれ評価した。染料インクを用いる場合、インクジェットプリンター（PM-950C：エプソン株式会社製の商品名）により以下のパターンを記録し、下記の基準によって評価した。

- 20 顔料インクの場合、インクジェットプリンター（PM-4000PX：エプソン株式会社製の商品名）を用いて同様に評価した。

2-1. インク吸収性（ブリーディング）

赤と緑の混色べた印字の境界部の滲みを目視で評価した。

○：色の境界部が明瞭に分かれているもの

△：色の境界部で、若干滲みがあるもの

- 25 ×：色の境界部で、滲みが大きいもの

2-2. 鮮やかさ

所定の記録画像の鮮やかさを目視で評価した。

◎：非常に鮮やか

○：鮮やか

△：若干鮮やかさが劣る

×：鮮やかに見えない

なお、塗工液B 3～B 3 4の分散状態のコロイダルシリカの粒径を、以下の方法で測定した。一次粒子径は、窒素吸着法により比表面積を求め、下記の式（1）から計算により求めた。

$$\text{比表面積 } S = 4 \pi r^2 / ((4 \pi r^3 / 3) \times \rho) \quad (1)$$

（式中、 ρ ：シリカの真比重（ 2.2 g/cm^3 ）、 r は一次粒子径（ nm ）、 S ：比表面積 S （ m^2/g ）を表す）

10 コロイダルシリカの二次粒子径は、MALVERN INSTRUMENTS 社製の ZETASIZER 3000HSA を用いて測定した。

得られた結果を表 1 に示す。

表1

インク受容層														評価			
	顔料										アンダー 層	インク吸収性			鮮やかさ		
	コロイダルシリカ					気相法シリカ		配合部数 (コロイダル シリカ/ 気相シリカ)	結着剤 の配合量 (質量部)	光沢 感		染料 インク	顔料 インク	染料 インク		顔料 インク	
	商品名	形状	一次 粒径 (nm)	二次 粒径 (nm)	二次粒径/ 一次粒径	商品名	比表 面積 (m ² /g)										
実施例1	PL-1	ビーズ 状	15	40	2.7	アロジル 130	130	50/50	5	有り	○	○	○	○	○		
実施例2	PL-2	"	23	51	2.2	アロジル 200V	200	70/30	10	有り	○	○	○	○	◎		
実施例3	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	70/30	20	有り	○	○	○	○	◎		
実施例4	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	60/40	30	有り	○	○	○	○	◎		
実施例5	PL-2	"	23	51	2.2	アロジル 300	300	95/5	5	有り	○	○	○	○	○		
実施例6	PL-2	"	23	51	2.2	レオジル QS-102	200	50/50	30	有り	○	○	○	○	◎		
実施例7	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	70/30	20	有り	○	○	○	○	◎		
実施例8	PL-3	"	35	70	2.0	アロジル 300	300	50/50	35	—	○	○	△ ○	○	○		
実施例9	PL-2	"	23	51	2.2	アロジル 200V	200	70/30	3	有り	△	○	○	○	△		
実施例10	PL-2	"	23	51	2.2	レオジル QS-102	200	70/30	40	有り	○	△	△	○	△		
比較例1	—	—	—	—	—	アロジル 200V	200	0/100	10	有り	×	△	△	○	△		
比較例2	ST-PS-M	数珠 状	18~ 25	100~ 200	5.5~8.0	レオジル QS-102	200	70/30	10	有り	△	○	○	×	△		
比較例3	ST-HS-M20	房状	25	278	11.1	"	"	70/30	10	有り	×	○	○	×	△		
比較例4	ST-30	球状	10~20	10~20	1.0	"	"	70/30	10	有り	○	×	×	○	×		

表1から明らかなように、各実施例の場合、染料インク、顔料インクのいずれを用いてもインクジェット記録品質が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感が得られた。又、キャスト塗工時の操業性にも優れていた。

一方、インク受容層の顔料にコロイダルシリカを配合しなかった比較例1の場合、光沢感が大幅に劣化した。又、コロイダルシリカとして鎖状又は房状のコロイダルシリカを用いた比較例2, 3の場合、染料インク使用時の鮮やかさが大幅に劣化した。凝集しないため一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5未満となる球状コロイダルシリカを用いた比較例4の場合、インク吸収性や顔料インク使用時の鮮やかさが大幅に劣化した。

10

(実験2：第2の実施形態に係る実験例)

<実施例11>

(支持体の製造)

実験1と全く同様にして、坪量 170 g/m^2 の原紙を得た。但し、支持体への片面当りデンプン塗布量を固形分で 1.5 g/m^2 とした。

15

(アンダー層の形成)

実験1と全く同様にして、アンダー層を形成した。

(インク受容層の形成)

次に、塗工液Aの塗工面に、ロールコーターを用いて塗工量が 23 g/m^2 となるよう下記塗工液B2を塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに下記凝固液Cを用いて凝固させ、続いてプレスロールを介して、加熱された鏡面仕上げ面に塗工層を圧着して鏡面を写し取り、坪量 200 g/m^2 のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20

塗工液B2：顔料として、粒子径 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ のγ-アルミナ（AKP-G01
5 5：住友化学工業株式会社製の商品名）70部、平均一次粒子径 14 nm のコロイダルシリカ（クォートロンPL1：扶桑化学工業社製の商品名）30部、バインダーとして重合度2400のポリビニールアルコールA（クラレ224：クラレ株式会社製の商品名）及び重合度2600のポリビニールアルコールB（MA26GP：信越化学株式会社製の商品名）を合計10部（配合質量比は1：1）

25

、カチオン性ポリウレタン（F 8 5 7 0 D 2：第一工業製薬株式会社製の商品名） 5 部、インク定着剤（サフトマー S T 3 3 0 0：三菱化学工業社製） 3 部、消泡剤 0. 2 部を配合し、濃度 2 8 % の塗工液を調整した。

5 凝固液 C：ホウ砂とホウ酸の合計濃度を 4 % としたものと、離型剤（F L - 4 8 C：東邦化学工業社製） 0. 2 % とを配合して凝固液を調整した。ホウ砂とホウ酸の配合質量比（ホウ砂／ホウ酸）は 1 / 4 とし、上記合計濃度は、ホウ砂を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で換算し、ホウ酸を H_3BO_3 で換算したものについての値とした。

10 <実施例 1 2>

塗工液 B 2 において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 2 3 n m のコロイダルシリカ（クォートロン P L 2：扶桑化学工業社製の商品名）を 3 0 部配合したこと以外は実施例 1 1 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

15 <実施例 1 3>

塗工液 B 2 において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 3 5 n m のコロイダルシリカ（クォートロン P L 3：扶桑化学工業社製の商品名）を 3 0 部配合したこと以外は実施例 1 1 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20 <実施例 1 4>

塗工液 B 2 において、 γ -アルミナの配合量を 9 5 部、コロイダルシリカの配合量を 5 部としたこと以外は実施例 1 2 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 1 5>

25 塗工液 B 2 において、 γ -アルミナの配合量を 8 5 部、コロイダルシリカの配合量を 1 5 部としたこと以外は実施例 1 2 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 1 6>

塗工液 B 2 において、 γ -アルミナの配合量を 5 0 部、コロイダルシリカの配

合量を 50 部としたこと以外は実施例 12 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 17>

アンダー層を設けず、又、塗工液 B2 の塗工量を 30 g/m^2 としたことで、
5 は実施例 12 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 5>

塗工液 B2 において、 γ -アルミナの配合量を 100 部とし、コロイダルシリカを配合しなかったこと以外は実施例 11 とまったく同様にしてインクジェット
10 記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 6>

塗工液 B2 において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 12.5 nm の鎖状のコロイダルシリカ (ST-UP: 日産化学工業社製の商品名) を配合したこと以外は実施例 11 とまったく同様にしてインクジェット記録用キャスト
15 トコート紙を得た。

<比較例 7>

塗工液 B2 において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 15 nm の球状のコロイダルシリカ (スノーテックス AK: 日産化学工業社製の商品名、凝集していない単一シリカ) を配合したこと以外は実施例 11 とまったく同様
20 にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

(評価)

各実施例及び比較例で得られたインクジェット記録用キャストコート紙について、実験 1 と同様な方法により評価した。なお、塗工液 B2 の分散状態のコロイ
25 ダルシリカの二次粒子径を、MALVERN INSTRUMENTS 社製の ZETASIZER 3000HSA を用いて測定した。

得られた結果を表 2 に示す。

表2

	インク受容層										評価			
	インク受容層										インク吸収性			
	顔料										顔料			
	コロイダルシリカ				γ-アルミナ		結合剤				アンダー層			
	商品名	形状	一次粒径 (nm)	二次粒径 (nm)	二次粒径/一次粒径	商品名	粒径 (μm)	配合部数 (γアルミナ/コロイダルシリカ)						
実施例11	PL-1	ピナツ状	14	33	2.3	AKP-G015	2.4	70/30	PVA10部とホリウレタン5部	有り	光沢感	染料インク	顔料インク	鮮やかさ
実施例12	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	70/30	"	有り	〇	〇	〇	〇
実施例13	PL-3	"	35	70	2.0	"	"	70/30	"	有り	〇	〇	〇	〇
実施例14	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	95/5	"	有り	〇	〇	〇	〇
実施例15	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	85/15	"	有り	〇	〇	〇	〇
実施例16	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	50/50	"	有り	〇	〇	〇	〇
実施例17	PL-2	"	23	51	2.2	"	"	70/30	"	有り	〇	〇	〇	〇
比較例5	—	—	—	—	—	"	"	100/0	"	—	〇	〇	〇	〇
比較例6	ST-UP	鎖状	12.5	170	13.6	"	"	70/30	"	有り	Δ	〇	Δ	×
比較例7	ST-AK	球状	15	15	1.0	"	"	70/30	"	有り	Δ	×	×	×

表 2 から明らかなように、各実施例の場合、染料インク、顔料インクのいずれを用いてもインクジェット記録品質が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感が得られた。又、キャスト塗工時の操作性にも優れていた。

5 一方、コロイダルシリカを配合しなかった比較例 5 の場合、インク吸収性が低下した。又、一次粒子径に対する二次粒子径の比が 2.5 を超える鎖状コロイダルシリカを用いた比較例 6 の場合、光沢感、鮮やかさが劣り、凝集しないため上記比が 1.5 未満となる球状コロイダルシリカを用いた比較例 7 の場合、インク吸収性、鮮やかさがいずれも低下した。

10 (実験 3 : 第 3 の実施形態に係る実験例)

<実施例 18>

(支持体の製造)

実験 1 と全く同様にして、坪量 170 g/m^2 の原紙を得た。

(アンダー層の形成)

15 塗工液 A の塗工量を 12 g/m^2 としたこと以外は実験 1 と全く同様にして、アンダー層を形成した。

(インク受容層の形成)

次に、塗工液 A の塗工面に、ロールコーターを用いて塗工量が 8 g/m^2 となるよう下記塗工液 B を塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに上記凝固液 C を用
20 いて凝固させ、続いてプレスロールを介して、加熱された鏡面仕上げ面に塗工層を圧着して鏡面を写し取り、坪量 190 g/m^2 のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 B : 顔料として平均一次粒子径 23 nm のコロイダルシリカ (クォート
ロン PL 2 : 扶桑化学工業社製の商品名) 100 部、バインダーとして重合度 2
25 400 のポリビニールアルコール (クラレ 224 : クラレ株式会社製の商品名)
10 部を配合し、濃度 18% の塗工液を調整した。

<実施例 19>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 14 nm の
コロイダルシリカ (クォートロン PL 1 : 扶桑化学工業社製の商品名) を 100

部配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 20>

5 塗工液 B において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 35 nm のコロイダルシリカ（クォートロン PL 3：扶桑化学工業社製の商品名）を 100 部配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 21>

10 塗工液 B において、上記コロイダルシリカに代え、平均一次粒子径 70 nm のコロイダルシリカ（クォートロン PL 7：扶桑化学工業社製の商品名）を 100 部配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 22>

15 アンダー層の塗工量を 18 g/m^2 に変更したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 23>

塗工液 B において、上記ポリビニールアルコールの配合量を 30 部としたこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

20 <実施例 24>

塗工液 B において、上記ポリビニールアルコールの配合量を 60 部としたこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 25>

25 塗工液 B において、バインダーとして上記ポリビニールアルコールの代わりにカゼインを 10 部配合し、又、凝固液 C の代わりに、以下の凝固液 C 2 を用いたこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

凝固液 C 2：濃度 10% の蟻酸アンモニウムと、離型剤（FL-48C：東邦

化学工業社製) 0.2%とを配合して凝固液を調製した。

<比較例 8>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、合成シリカ (ファイン
シール X-37) 100部を配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてイ
5 インクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<比較例 9>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、一次粒子径 12 nm の
鎖状のコロイダルシリカ (ST-UP: 日産化学工業社製の商品名) 100部を
配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャスト
10 コート紙を得た。

<比較例 10>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、一次粒子径 22 nm の
鎖状のコロイダルシリカ (PS-MO: 日産化学工業社製の商品名) 100部を
配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャスト
15 コート紙を得た。

<比較例 11>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、一次粒子径 25 nm の
房状のコロイダルシリカ (HS-M-20: 日産化学工業社製の商品名) 100
部を配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャ
20 ストコート紙を得た。

<比較例 12>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、一次粒子径 78 nm の
房状のコロイダルシリカ (HS-ZL: 日産化学工業社製の商品名) 100部を
配合したこと以外は実施例 18 と全く同様にしてインクジェット記録用キャスト
25 コート紙を得た。

<比較例 13>

塗工液 B において、上記コロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径 15 nm
の球状コロイダルシリカ (スノーテックス ST-30: 日産化学工業社製の商品
名、凝集せず一次粒子単体のみ) 100部を配合したこと以外は実施例 18 と

全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

(評価)

各実施例及び比較例で得られたインクジェット記録用キャストコート紙について、実験 1 と同様な方法により評価した。

シリカの二次粒子径は、コールター N 4 計（コールター社製の商品名）で測定し、粒子径は数平均値を用いた。

得られた結果を表 3 に示す。

表3

	インク受容層						アダー層			
	顔料(コロイダルシリカ)				結着剤 (PVA) の配合量 (質量部)	塗工量 (g/m ²)	光沢 感	インク吸収性		
	商品名	形状	一次 粒径 (nm)	二次 粒径 (nm)	二次粒径/ 一次粒径			染料 インク	顔料 インク	鮮やかさ 顔料 インク
実施例18	PL-2	ビーズ状	23	51	2.2	10	8	○	○	○
実施例19	PL-1	ビーズ状	14	33	2.3	10	8	○	○	○
実施例20	PL-3	ビーズ状	35	70	2.0	10	8	○	○	○
実施例21	PL-7	ビーズ状	70	120	1.7	10	8	○	○	○
実施例22	PL-2	ビーズ状	23	51	2.2	10	18	○	○	○
実施例23	PL-2	ビーズ状	23	51	2.2	30	8	○	○	○
実施例24	PL-2	ビーズ状	23	51	2.2	60	8	○	△	○
実施例25	PL-2	ビーズ状	23	51	2.2	10(カゼイン)	8	○	○	△
比較例8	X-37	合成シリカ	20	2700	135	10	8	○	○	△
比較例9	ST-UP	鎖状	12.5	170	13.6	10	8	○	○	△
比較例10	PS-MO	鎖状	22	115	5.2	10	8	○	○	×
比較例11	ST-HS-M20	房状	25	278	11.1	10	8	○	○	△
比較例12	HS-ZL	房状	78	318	4.1	10	8	○	○	×
比較例13	ST-30	球状	15	15	1.0	10	8	×	△	○

表3から明らかなように、各実施例の場合、光沢感、及び染料インクと顔料インクのいずれを用いたインクジェット記録適性にともに優れ、又、キャスト塗工操業性にも優れていた。なお、コロイダルシリカの一次粒子径が40nmを超えた実施例21の場合、染料インクでの鮮やかさが他の実施例より若干劣ったが、
5 実用上問題はなかった。また、(コロイダルシリカ) / (結着剤(PVA)) で表される配合比が100 / 50未満である実施例24の場合、インクの吸収性が他の実施例より若干劣ったが、実用上問題はなかった。結着剤としてPVAの代わりにカゼインを使用した実施例25の場合、鮮やかさが他の実施例より若干劣ったが、実用上問題はなかった。

10 一方、インク受容層の顔料として二次粒径2.7 μ m (一次粒子径に対する二次粒子径の比1.35) の合成シリカを用いた比較例8の場合、鮮やかさが大幅に劣化した。インク受容層の顔料として鎖状コロイダルシリカを用いた比較例9、
10の場合、及び房状コロイダルシリカを用いた比較例11、12の場合、いずれも鮮やかさが大幅に劣化した。一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5未
15 満の球状コロイダルシリカ (凝集せず二次粒子が存在しないため、便宜的に一次粒子径=二次粒子径とした、以下同様) を用いた比較例13の場合、インクの吸収性が大幅に劣化した。

(実験4：第4の実施形態に係る実験例)

20 <実施例26>

(支持体の製造)

広葉樹クラフトパルプ(L-BKP)を叩解して濾水度350ml c. s. fとしたパルプ100部に対し、炭酸カルシウム4部、カチオン化デンプン1部、ポリアクリルアミド0.3部、アルキルケテンダイマー乳化物0.5部を添加し、
25 長網抄紙機を用いて常法により抄紙した後、前乾燥を行い、その後燐酸エステル化デンプン5%とポリビニルアルコール0.5%の液をサイズプレスで乾燥質量3.2g/m²となるように塗布した後、後乾燥及びマシンカレンダー処理を施して、坪量100g/m²の原紙を得た。

(アンダー層の形成)

アンダー層は形成しなかった。

(インク受容層の形成)

次に、原紙の片面に、コンマコーターを用いて塗工量が 18 g/m^2 となるよう下記塗工液 B 4 を塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに凝固液 C 4 を用いて
5 凝固させ、続いてプレスロールを介して、加熱された鏡面仕上げ面に塗工層を圧着して鏡面を写し取り、インクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 B 4 : 顔料として、湿式法 (沈降法) で製造された合成非晶質シリカ (商品名 : ファインシール X-37B、トクヤマ社製、BET 比表面積 $260 \sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$) 80 部と、一次粒子径 35 nm のコロイダルシリカ (商品名 : クォートロン PL-3、扶桑化学工業株式会社製) 20 部とを用い、結着剤としてスチレン-ブタジエンラテックス (SBR) (商品名 : SN-335R、日本 A&L 社製) 30 部とカゼイン (ALACID lactic casein、ニュージーランド産) 10 部を用い、さらに離型剤 (商品名 : ノプロート C-104-H、サンプロコ社製) 5 部を配合し、固形分濃度 25% の塗工液を調製した。

15 凝固液 C 4 : 蟻酸カルシウム (朝日化学工業社製) 5%、染料定着剤 (商品名 : ダイフィックス YK-50、大和化学社製) 1% を含有した液を用いた。

<実施例 27>

塗工液 B 4 において、上記コロイダルシリカに代えて、一次粒子径 52 nm のコロイダルシリカ (商品名 : クォートロン PL-5、扶桑化学工業株式会社製)
20 を 20 部配合したこと以外は、実施例 26 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

<実施例 28>

塗工液 B 4 の代わりに、下記塗工液 B 4 1 を用いたこと以外は、実施例 26 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

25 塗工液 B 4 1 : 顔料として、湿式法 (沈降法) で製造された合成非晶質シリカ (商品名 : ファインシール X-37B、トクヤマ社製、BET 比表面積 $260 \sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$) 95 部と、一次粒子径 72 nm のコロイダルシリカ (商品名 : クォートロン PL-7、扶桑化学工業株式会社製) 5 部とを用い、結着剤としてスチレン-ブタジエンラテックス (SBR) (商品名 : SN-335R、日本 A&

L社製) 30部とカゼイン (ALACID lactic casein、ニュージーランド産) 10部を用い、さらに離型剤 (商品名: ノブコートC-104-H、サンノブコ社製) 5部を配合し、固形分濃度25%の塗工液を調製した。

<実施例29>

- 5 塗工液B41において、上記合成非晶質シリカの配合量を90部とし、コロイダルシリカの配合量を10部としたこと以外は、実施例28と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

<実施例30>

- 10 塗工液B41において、上記合成非晶質シリカの配合量を80部とし、コロイダルシリカの配合量を20部としたこと以外は、実施例28と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

<実施例31>

- 15 塗工液B41において、上記合成非晶質シリカの配合量を70部とし、コロイダルシリカの配合量を30部としたこと以外は、実施例28と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

<実施例32>

塗工液B41において、上記合成非晶質シリカの配合量を60部とし、コロイダルシリカの配合量を40部としたこと以外は、実施例28と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

- 20 <比較例14>

塗工液B4において、上記コロイダルシリカに代えて、一次粒子径10~25nmの球状コロイダルシリカ (商品名: スノーテックスN30G、日産化学工業社製、凝集した二次粒子とならず単一粒子で存在) を20部配合したこと以外は、実施例26と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

<比較例15>

塗工液B41において、上記コロイダルシリカに代えて、一次粒子径15nmの鎖状のコロイダルシリカ (商品名: スノーテックスST-UP、日産化学工業社製) を30部配合したこと以外は、実施例31と全く同様にしてインクジェッ

ト記録用キャストコート紙を製造した。

<比較例 16>

塗工液 B 4 において、上記コロイダルシリカに代えて、一次粒子径 30 nm の凝集シリカ（商品名：アエロジル 50、日本アエロジル社製）を 20 部配合したこと以外は、実施例 26 と全く同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を製造した。

（評価）

各実施例及び比較例で得られたインクジェット記録用キャストコート紙について、実験 1 と同様な方法により評価した。

但し、印字ムラ評価を以下の方法で行った。

インクジェットプリンター PM-970C（セイコーエプソン社製）を用いて、各実施例についてシアンベタ印字し、印字部の印字ムラ（濃淡ムラ）を目視により下記の基準に従って評価した。

- ◎：印字ムラは見られず良好なレベル
- ：印字ムラが若干あるが、実用上満足できるレベル
- △：印字ムラがややあり、実用上やや不満足なレベル
- ×：印字ムラが著しく、実用できないレベル

なお、コロイダルシリカの二次粒子径は、MALVERN INSTRUMENTS 社製の ZETASIZER 3000HSA を用いて測定した（比較例 33 のシリカ（商品名：アエロジル 50）については、MALVERN INSTRUMENTS 社製の MASTERSIZER S を用いて測定した）。

得られた結果を表 4 に示す。

表4

インク受容層															評価						
顔料															インク吸収性				鮮やかさ		シアン ムラ 評価
コロイダルシリカ						湿式法シリカ		配合部数 (コロイダル シリカ/ 湿式シリカ)	結着剤	光沢 感	染料 インク	顔料 インク	染料 インク	顔料 インク							
商品名	形状	一次 粒径 (nm)	二次 粒径 (nm)	二次粒径/ 一次粒径	商品 名	比表面積 (m ² /g)															
実施例26	ビーズ状	35	71.3	2.0	X-37B	260~320	20/80	SBR30部と カゼイン10部			○	○	○	○	○	○	○				
実施例27	"	52	107.1	2.1	"	"	20/80	"	○	○	○	○	○	○	○~◎						
実施例28	"	72	118.7	1.7	"	"	5/95	"	○	○	○	○	○	○	△~○						
実施例29	"	72	118.7	1.7	"	"	10/90	"	○	○	○	○	○	○	○						
実施例30	"	72	118.7	1.7	"	"	20/80	"	○	○	○	○	○	○	◎						
実施例31	"	72	118.7	1.7	"	"	30/70	"	○	○	○	○	○	○	◎						
実施例32	"	72	118.7	1.7	"	"	40/60	"	○	○	○	○	○	○	○						
比較例14	球状	10~20	10~20	1.0	"	"	20/80	"	○	○	△	△	△	×	×						
比較例15	鎖状	12.5	170	13.6	"	"	30/70	"	○	○	△	△	△	×	×						
比較例16	凝集	30	620	20.7	"	"	20/80	"	×	×	○	○	×	×	×						

表 4 から明らかなように、各実施例の場合、染料インク、顔料インクのいずれを用いてもインクジェット記録品質が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感が得られた。又、キャスト塗工時の操作性にも優れるとともに、シアンムラの評価にも優れていた。特に、コロイダルシリカの一次粒子径が 50 nm 以上であるとともにその配合量が 20 ～ 30 質量部である実施例 30、31 の場合、シアンムラ評価が特に優れていた。

一方、凝集しないため一次粒子径に対する二次粒子径の比が 1.5 未満となる球状コロイダルシリカを用いた比較例 14 の場合、シアンムラ評価が劣ったものとなり、実用に適さなかった。又、上記比が 2.5 を超えた比較例 15、16 の場合も、シアンムラ評価が劣ったものとなり、実用に適さなかった。

請 求 の 範 囲

1. 支持体表面に、顔料と結着剤とを含有する塗工層を設けた後、前記塗工層表面に前記結着剤を凝固させる処理液を塗布し、前記処理液が塗布された塗工層が湿潤状態にある間に該塗工層を加熱した鏡面に圧着して乾燥し、
5 インク受容層を形成してなるインクジェット記録媒体であって、前記顔料は一次粒子径が10～100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～3.0であるコロイダルシリカを含有するインクジェット記録媒体。
- 10 2. 前記支持体と前記インク受容層の間に、アンダー層が設けられている請求の範囲第1項に記載されたインクジェット記録媒体。
3. 前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらにγ型アルミナを含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載されたインクジェット記録媒体。
- 15 4. 前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらに比表面積130～300m²/gの気相法シリカを含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載されたインクジェット記録媒体。
5. 前記コロイダルシリカの一次粒子径が30～100nmであり、前記顔料がさらに湿式法で製造された合成非晶質シリカを含有する請求の範囲第1
20 項又は第2項に記載されたインクジェット記録媒体。
6. 前記インク受容層の全顔料に対し、前記コロイダルシリカが5～50質量%含有されている請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
7. 前記結着剤は水溶性樹脂を含有する請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
25
8. 前記結着剤はポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアルコールの誘導体を含有する請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
9. 前記インク受容層における顔料と結着剤の質量含有比が、(顔料)／(結着

剤) = 100 / 3 ~ 100 / 50 の関係を満たす請求の範囲第 1 項ないし第 8 項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。

10. 前記インク受容層表面の 75° 鏡面光沢度が 50 % 以上、かつ像鮮明度が 20 % 以上である請求の範囲第 1 項ないし第 9 項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。

補正書の請求の範囲

[2004年8月4日(04.08.2004)国際事務局受理：新しい請求の範囲1が加えられた；出願当初の請求の範囲1-10は補正された請求の範囲2-11に置き換えられた。他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (追加) 支持体表面に、顔料と結着剤とを含有する塗工層を設けた後、該塗工層を加熱した鏡面に圧着して乾燥するキャストコート法によりインク受容層を形成してなるインクジェット記録媒体であって、前記顔料は一次粒子径が10～100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～3.0であるコロイダルシリカを含有するインクジェット記録媒体。
2. (補正後) 支持体表面に、顔料と結着剤とを含有する塗工層を設けた後、湿潤状態の前記塗工層表面に前記結着剤を凝固させる処理液を塗布し、前記処理液が塗布された塗工層が湿潤状態にある間に該塗工層を加熱した鏡面に圧着して乾燥し、インク受容層を形成してなるインクジェット記録媒体であって、前記顔料は一次粒子径が10～100nmで、かつ前記一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～3.0であるコロイダルシリカを含有するインクジェット記録媒体。
3. (補正後) 前記支持体と前記インク受容層の間に、アンダー層が設けられている請求の範囲第1項又は第2項に記載されたインクジェット記録媒体。
4. (補正後) 前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらにγ型アルミナを含有する請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
5. (補正後) 前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～50nmであり、前記顔料がさらに比表面積130～300m²/gの気相法シリカを含有する請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
6. (補正後) 前記コロイダルシリカの一次粒子径が30～100nmであり、前記顔料がさらに湿式法で製造された合成非晶質シリカを含有する請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。

7. (補正後) 前記インク受容層の全顔料に対し、前記コロイダルシリカが5
～50質量%含有されている請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに
記載されたインクジェット記録媒体。
8. (補正後) 前記結着剤は水溶性樹脂を含有する請求の範囲第1項ないし第
5 7項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
9. (補正後) 前記結着剤はポリビニルアルコール及び／又はポリビニルアル
コールの誘導体を含有する請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記
載されたインクジェット記録媒体。
10. (補正後) 前記インク受容層における顔料と結着剤の質量含有比が、(顔料
10) / (結着剤) = 100 / 3 ～ 100 / 50 の関係を満たす請求の範囲第
1項ないし第9項のいずれかに記載されたインクジェット記録媒体。
11. (補正後) 前記インク受容層表面の75° 鏡面光沢度が50%以上、かつ
像鮮明度が20%以上である請求の範囲第1項ないし第10項のいずれか
に記載されたインクジェット記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-248851 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 03 September, 2002 (03.09.02), Full text (Family: none)	1-10.
A	JP 2002-166645 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-248850 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 03 September, 2002 (03.09.02), Full text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2004 (22.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-274587 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 08 November, 1990 (08.11.90), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 5-59694 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 09 March, 1993 (09.03.93), Full text & EP 0529308 A1 & US 5281467 A	1-10
A	JP 2002-362010 A (PT. PABRIK KERTAS TJIWI KIMIA TBK.), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text; all drawings & WO 03/013872 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-248851 A (北越製紙株式会社) 2002. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2002-166645 A (北越製紙株式会社) 2002. 06. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2002-248850 A (北越製紙株式会社) 2002. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-274587 A (山陽国策パルプ株式会社) 1990. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-59694 A (山陽国策パルプ株式会社) 1993. 03. 09, 全文 & EP 0529308 A1 & US 5281467 A	1-10
A	JP 2002-362010 A (ピーティー・パブリック ケルダス チュイ キミア ティーピーケー) 2002. 12. 18, 全文, 全図 & WO 03/013872 A1	1-10